



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE**

**TESI DI LAUREA TRIENNALE IN**  
**INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI**  
(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Chimica)

**STUDIO DI UN IMPIANTO DI DEPURAZIONE**  
**BIOLOGICO A MEMBRANA**

***Relatore: Prof. Lino Conte***  
***Correlatori: P.I. Umberto Bertevello***  
***Ing. Luigi Falletti***

***Laureanda: BENEDETTA PANNOCCHIA***

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b>	1
<b>CAPITOLO 1 – Normative nazionali e regionali sulle acque</b>	3
1.1 Decreto Legislativo 152/2006	3
1.2 Piano di tutela delle acque (PTA)	6
<b>CAPITOLO 2 - Processi depurativi: fanghi attivi classici e MBR</b>	11
2.1 Processi a fanghi attivi tradizionali	12
2.1.1. Parametri di processo	13
2.1.2. Nitrificazione	16
2.1.3. Denitrificazione	19
2.1.4. Sedimentazione secondaria	20
2.2 Processi biologici a membrana	22
2.2.1. Terminologia	22
2.2.2. Configurazioni e materiali utilizzati	23
2.2.3. Parametri di processo	25
2.2.4 Vantaggi e svantaggi del sistema MBR	28
<b>CAPITOLO 3 - Prove sperimentali e risultati</b>	29
3.1 Obiettivo del lavoro	29
3.2 Membrane utilizzate nell'impianto	29
3.3. Sistema e-MBR15	30
3.3.1. Dati e caratteristiche di progetto	32
3.4 Metodiche analitiche	33
3.4.1. Procedimento per analisi concentrazione COD	34
3.4.2.Procedimento per analisi concentrazione Azoto Ammoniacale	34
3.4.3. Procedimento per l'analisi dei SST	35
3.5 Prove sperimentali	35
3.5.1. Rese di rimozione	38
3.6. Conclusioni	40
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	41



## **Introduzione**

L'emanazione di normative sempre più restrittive a tutela delle acque spinge verso il continuo miglioramento degli impianti di depurazione con tecnologie avanzate a basso ingombro.

La tecnologia MBR (Membrane Bio-Reactor) permette di ottenere effluenti depurati in modo spinto con notevole risparmio di spazio rispetto ai sistemi tradizionali: la biomassa attiva viene separata dall'effluente depurato per mezzo di membrane anziché con la sedimentazione, che spesso è il punto debole di un impianto di depurazione a fanghi attivi. Le membrane sono in generale polimeriche, ma vi sono più recenti applicazioni di membrane ceramiche.

Questa tesi ha l'obiettivo di studiare un impianto pilota biologico a membrane ceramiche installato nella sede di Treviso di Ecomarca s.r.l. In particolare verranno determinate le rese depurative ottenibili per la sostanza organica e l'azoto ammoniacale, i carichi abbattuti e i principali parametri operativi della membrana.



# CAPITOLO 1

## Normative nazionali e regionali sulle acque

Negli ultimi anni sono aumentate l'attenzione e la sensibilità della pubblica opinione sul tema dello sviluppo sostenibile e soprattutto contro l'uso eccessivo d'acqua per consumi urbani, industriali e agricoli. Questa forte sensibilità ha fatto in modo che le normative a tutela dell'ambiente e in particolare dell'acqua siano divenute nel tempo sempre più restrittive. L'acqua è infatti una risorsa vulnerabile e con limitate capacità naturali di autodepurazione, quindi la gestione delle risorse idriche non può che attuarsi secondo criteri di sostenibilità.

Questo capitolo si prefigge quindi di descrivere i principali provvedimenti legislativi nazionali e regionali in materia ambientale nel settore delle acque, soprattutto riguardo gli scarichi di acque reflue.

### 1.1 Decreto Legislativo 152/2006

Il Decreto legislativo 3 aprile 2006 n. 152 costituisce il Testo Unico Ambientale, consta di sei Parti, ciascuna articolata in Titoli e Capi:

- 1) Parte I: Disposizioni comuni e principi generali
- 2) Parte II: Procedure per la valutazione ambientale strategica (VAS), per la valutazione d'impatto ambientale (VIA) e per l'autorizzazione ambientale integrata (IPPC)
- 3) Parte III: Norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e di gestione delle risorse idriche
- 4) Parte IV: Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati
- 5) Parte V: Norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera
- 6) Parte VI: Norme in materia di tutela risarcitoria contro i danni all'ambiente

Ai fini della tesi è sufficiente affrontare i contenuti della terza parte relativi agli scarichi delle acque: *tutela dei corpi idrici e disciplina degli scarichi*.

Innanzitutto bisogna far riferimento alle definizioni presenti nell'Art. 74:

- AE (abitante equivalente) = il carico biodegradabile avente una richiesta biochimica di ossigeno a 5 giorni (BOD<sub>5</sub>) pari a 60 grammi di ossigeno al giorno;

- Agglomerato = l'area in cui la popolazione, ovvero le attività produttive, sono concentrate in misura tale da rendere ammissibile, sia tecnicamente che economicamente in rapporto anche ai benefici ambientali conseguibili, la raccolta e il convogliamento in una fognatura dinamica delle acque reflue urbane verso un sistema di trattamento o verso un punto di recapito finale. La sua grandezza è espressa dal carico di queste acque reflue generate.
- Acque reflue domestiche = acque reflue provenienti da insediamenti di tipo residenziale e da servizi e derivanti prevalentemente dal metabolismo umano e da attività domestiche.
- Acque reflue industriali = qualsiasi tipo di acque reflue provenienti da edifici od installazioni in cui si svolgono attività commerciali o di produzione di beni, differenti qualitativamente dalle acque reflue domestiche e da quelle meteoriche di dilavamento, intendendosi per tali anche quelle venute in contatto con sostanze o materiali, anche inquinanti, non connessi con le attività esercitate nello stabilimento.
- Acque reflue urbane = il miscuglio di acque reflue domestiche, di acque industriali e/o di quelle meteoriche di dilavamento convogliate in reti fognarie, anche separate, e provenienti da agglomerato.
- Scarico = qualsiasi immissione di acque reflue in acque superficiali, sul suolo, nel sottosuolo e in rete fognaria, indipendentemente dalla loro natura inquinante, anche sottoposte a preventivo trattamento di depurazione.

La parte più importante riguarda la disciplina degli scarichi, in particolare i limiti di emissione per gli scarichi dei depuratori di acque reflue urbane e industriali nei corpi idrici ricettori.

Il D.Lgs. 152/2006 prima di tutto ripartisce il territorio nazionale in distretti idrografici, suddivisi a loro volta in bacini idrografici. A ogni Autorità di bacino spetta il compito di redigere un Piano di Bacino con valore di piano territoriale di settore; ogni Regione invece deve elaborare un Piano di Tutela delle Acque con lo scopo soprattutto di individuare gli strumenti per la protezione, la conservazione, il risanamento e l'uso sostenibile della risorsa idrica.

Gli agglomerati con un numero di AE maggiore o uguale a 2000 devono essere provvisti di reti fognarie per le acque reflue urbane, e gli impianti di trattamento al loro servizio devono rispettare i limiti fissati dalla tab. 1 Allegato 5 (qui tab. 1.1).

Il D.Lgs inoltre individua le aree sensibili e le zone vulnerabili da nitrati a livello nazionale. Le aree sensibili sono elencate nell'Allegato 6 alla parte Terza:

- a) Laghi naturali, altre acque dolci, estuari e acque del litorale già eutrofizzati, o probabilmente esposti a prossima eutrofizzazione in assenza di interventi protettivi specifici;



- b) Acque dolci superficiali destinate alla produzione di acqua potabile che potrebbero contenere, in assenza di interventi, una concentrazione di nitrato superiore a 50 mg/L;
- c) Aree che necessitano, per gli scarichi afferenti, di un trattamento supplementare al trattamento secondario al fine di conformarsi alle prescrizioni previste dalla presente norma.

Gli scarichi di impianti di depurazione di acque reflue urbane al servizio di agglomerati da almeno 10000 AE che recapitano in aree sensibili devono rispettare i limiti di Tab. 2 Allegato 5 (qui tab. 1.2).

Le zone vulnerabili da nitrati sono invece individuate secondo i criteri esposti nell'Allegato 7/A-I alla parte III del decreto nel quale si considerano come zone vulnerabili quelle che scaricano direttamente o indirettamente composti azotati in acque già inquinate o che potrebbero esserlo in conseguenza di tali scarichi. [1]

**Tabella 1.1.** Limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane.

<b>Parametri (media giornaliera)</b>	<b>Concentrazione</b>	<b>% di riduzione</b>	<b>Concentrazione</b>	<b>% di riduzione</b>
Potenzialità impianto AE	2.000 – 10.000		>10.000	
BOD <sub>5</sub> senza nitrificazione mg/L	≤ 25	70-90	≤ 25	80
COD mg/L	≤ 125	75	≤ 125	75
Solidi Sospesi mg/L	≤ 35	90	≤ 35	90

**Tabella 1.2.** Limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane recapitanti in aree sensibili.

<b>Parametri (media annua)</b>	<b>Potenzialità impianto in A.E.</b>			
Potenzialità impianto AE	10.000 – 100.000		>100.000	
	Concentrazione	% riduzione	Concentrazione	% riduzione
Fosforo totale (P mg/L)	≤ 2	80	≤ 1	80
Azoto totale (N mg/L)	≤ 15	70-80	≤ 10	70-80

Gli impianti di depurazione che trattano reflui industriali devono rispettare i limiti della tabella 3 Allegato 5; quelli che scaricano a suolo devono rispettare i limiti della tabella 4.

**Tabella 1.3.** Valori limiti di emissione in acque superficiali e in fognatura (elenco non esaustivo).

<b>SOSTANZE</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Scarico in acque superficiali</b>	<b>Scarico in pubblica fognatura (*)</b>
pH	-	5,5-9,5	5,5-9,5

Colore	-	non percettibile con diluizione 1:20	non percettibile con diluizione 1:40
Odore	-	non deve essere causa di molestie	non deve essere causa di molestie
materiali grossolani	-	Assenti	assenti
Solidi sospesi totali (2)	mg/L	$\leq 80$	$\leq 200$
BOD <sub>5</sub> (come O <sub>2</sub> )	mg/L	$\leq 40$	$\leq 250$
COD (come O <sub>2</sub> )	mg/L	$\leq 160$	$\leq 500$
Azoto ammoniacale (come NH <sub>4</sub> )	mg /L	$\leq 15$	$\leq 30$

**Tabella 1.4.** Limiti di emissione per le acque reflue urbane ed industriali che recapitano sul suolo.

	<b>unità di misura</b>	<b>Limite</b>
pH		6 – 8
SAR		10
Materiali grossolani	-	assenti
Solidi sospesi totali	mg/L	25
BOD <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	20
COD	mg O <sub>2</sub> /L	100
Azoto totale	mg N /L	15
Azoto ammoniacale	mg NH <sub>4</sub> /L	5
Fosforo totale	mg P /L	2

## 1.2 Piano di tutela delle acque (PTA)

La disciplina degli scarichi a livello regionale è stabilita dal Piano di Tutela delle Acque (PAT) che ha sostituito il precedente Piano Regionale di Risanamento delle Acque del 1989.

Il Piano, che individua gli strumenti per la protezione e la conservazione della risorsa idrica e costituisce uno specifico piano di settore ai sensi dell'art. 121 del D.Lgs 152/2006, contiene gli interventi per garantire il raggiungimento degli obiettivi di qualità ambientale e le misure necessarie alla tutela qualitativa e quantitativa del sistema idrico. La Regione ha approvato il

PTA con deliberazione del Consiglio regionale n.107 del 5 novembre 2009 e le sue norme sono vincolanti per le Amministrazioni, Enti Pubblici, A.A.T.O. e soggetti privati.

Il PTA si compone della cartografia e dei seguenti tre documenti:

- a) Sintesi degli aspetti conoscitivi: riassume la base conoscitiva e i suoi successivi aggiornamenti e comprende l'analisi delle criticità per le acque superficiali e sotterranee, per bacino idrografico e idrogeologico.
- b) Indirizzi di Piano: contiene l'individuazione degli obiettivi di qualità e le azioni previste per raggiungerli: la designazione delle aree sensibili, delle zone vulnerabili da nitrati e da prodotti fitosanitari, delle zone soggette a degrado del suolo e desertificazione; le misure relative agli scarichi; le misure in materia di riqualificazione fluviale.
- c) Norme Tecniche di Attuazione: contengono misure di base per il conseguimento degli obiettivi di qualità distinguibili nelle seguenti macroazioni:
  - Misure di tutela qualitativa: disciplina degli scarichi.
  - Misure per le aree a specifica tutela: zone vulnerabili da nitrati e fitosanitari, aree sensibili, aree di salvaguardia acque destinate al consumo umano, aree di pertinenza dei corpi idrici.
  - Misure di tutela quantitativa e di risparmio idrico.
  - Misure per la gestione delle acque di pioggia e di dilavamento.

Il territorio regionale è suddiviso in “zone omogenee di protezione”:

- a) zone montana;
- b) zona di ricarica degli acquiferi;
- c) zona di pianura ad levata densità insediativa;
- d) zona di pianura a bassa densità insediativa;
- e) zona costiera.

I limiti degli scarichi di acque reflue variano a seconda della zona omogenea e della potenzialità dell'impianto di depurazione in AE e sono riportati nelle tabelle dell'Allegato A.

In base alla dimensione degli agglomerati serviti, sono fissate diverse tipologie di trattamenti necessari alla depurazione delle acque:

- per installazioni ed edifici isolati al di sotto della soglia minima di 50 A.E. sono possibili sistemi individuali di trattamento delle acque e principalmente vasche Imhoff. Questi trattamenti primari devono solo garantire una percentuale minima di riduzione dei solidi sospesi totali pari al 50 %, e del BOD<sub>5</sub> e COD pari al 25 %;
- per ciascuna zona omogenea di protezione sono individuate soglie di popolazione (S) al oltre le quali è previsto il rispetto dei limiti per le acque reflue urbane; queste soglie sono

riportate nella Tabella dell'Art. 22: per impianti con potenzialità superiore alla soglia S, ma inferiore a 2000 A.E. i trattamenti primari devono essere integrati da una fase ossidativa; per impianti con potenzialità superiore a 2000 A.E. è necessario un trattamento primario e un trattamento secondario. [2] Le soglie sono riportate in tab. 1.5.

**Tabella 1.5:** Soglie S (AE) al di sopra delle quali è necessario il rispetto dei limiti fissati (all'Art. 22).

<b>ZONE OMOGENEE DI PROTEZIONE</b>	<b>SOGLIA (S)</b>
Montana	500 A.E.
Ricarica degli acquiferi	100 A.E.
Pianura ad alta densità insediativa	200 A.E.
Pianura a bassa densità insediativa	500 A.E.
Costiera	200 A.E.

**Tabella 1.6:** Limiti allo scarico secondo il PTA del Veneto (tabella 1 Allegato A).

<b>PARAMETRI Media ponderata 24 h</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
pH		5,5-9,5	5,5-9,5	5,5-9,5	5,5-9,5	5,0-9,5
Solidi sospesi totali	mg/L	200	150	35	35	35
BOD <sub>5</sub> (come O <sub>2</sub> )	mg/L	<190	80	25	25	25
COD (come O <sub>2</sub> )	mg/L	<380	250	125	125	125
Fosforo Totale (come P)	mg/L	20	15	10	5	20
Azoto Ammoniacale (come NH <sub>4</sub> )	mg/L	30	30	15	5	30
Azoto Nitroso (come N)	mg/L	2	2	0,6	0,2	2
Azoto nitrico (come N)	mg/L			20	20	50
Azoto tot. Inorganico (come N)	mg/L	55	55			
Escherichia Coli	ufc/100 mL	5000	5000	5000	5000	5000

**Tabella 1.7:** Criteri di attribuzione dei limiti secondo il PTA (Tabella 2 Allegato A).

Potenzialità (AE)	Zona Montana	Pianura a bassa densità insed.	Pianura ad alta densità insed.	Ricarica acquiferi	Zona costiera	Acque marine
<100						E
100 - 199				A		E
200 - 499			A	A	A	E
500 - 1999	A	A	A	B	A	E
2000 - 9999	B	C	C	D	C	E
≥10000	C	C	C	D	C	E

Il PTA individua le seguenti aree sensibili:

- Acque costiere del Mar Adriatico e i corsi d'acque ad esse afferenti per un tratto di 10 km dalla linea di costa misurati lungo il corso d'acqua stesso;
- I corpi idrici ricadenti all'interno del Delta del Po così come delimitato dai suoi limiti idrografici;
- La laguna di Venezia e i corpi idrici ricadenti entro il bacino scolante in essa;
- Le zone umide di Vinchetto di Cellarda in comune di Feltre (BL) e la Valle di Averno in Comune di Campagnalupia (VE);
- I laghi naturali elencati al comma 1 lettera e) del presente Articolo;
- Il fiume Mincio.

Gli scarichi provenienti da impianti di depurazione di acque reflue urbane che servono agglomerati con più di 10000 AE recapitanti nelle aree sensibili a) b) d) e f) devono rispettare i limiti della tabella 2 Allegato 5 D.Lgs. 152/2006; per le zone indicate nella lettera e) vanno rispettati i seguenti limiti allo scarico: P totale = 0,5 mg/L, N totale = 10 mg/L

Gli Articoli 13 e 14 individuano e danno disposizioni per gli scarichi recapitanti nelle zone vulnerabili da nitrati di origine agricola, zone vulnerabili da prodotti fitosanitari.

Gli scarichi nel suolo sono vietati ad eccezione di alcuni casi quali:

- Scarichi di acque reflue domestiche da sistemi di trattamento asserviti a installazioni o edifici isolati di potenzialità minore di 50 AE;
- Scarichi di agglomerati con un n° di AE maggiore a quello di soglia, per i quali sia stata accertata dall'Autorità l'impossibilità tecnica o l'eccessiva onerosità, comparata ai benefici ambientali ottenibili, a recapitare in corpi idrici superficiali. Tali scarichi devono comunque rispettare i limiti delle Tabella 2 dell'Allegato C del PTA.

Gli scarichi nel sottosuolo sono vietati.



## CAPITOLO 2

### Processi depurativi: fanghi attivi classici e MBR

Le tecniche depurative utilizzate per il trattamento delle acque reflue possono essere distinte secondo i processi su cui sono basate; si distinguono i trattamenti primari (in generale basati su processi meccanici), secondari (in generale biologici) e terziari (chimico-fisici).

I trattamenti primari comprendono la grigliatura, la dissabbiatura, la disoleatura, l'equalizzazione-omogenizzazione e la sedimentazione primaria; talvolta la sedimentazione primaria è favorita dall'aggiunta di reagenti chimici. I trattamenti secondari comprendono l'ossidazione della sostanza organica, la nitrificazione, la denitrificazione e la sedimentazione secondaria. Fra i trattamenti terziari si hanno la disinfezione, la filtrazione su sabbia, la filtrazione su carboni attivi. L'effluente finale viene scaricato in un corpo idrico ricettore, e se conforme a specifiche norme può essere riutilizzato in agricoltura. In fig. 2.1 è rappresentato lo schema di un impianto di depurazione.

Ogni impianto di depurazione comprende anche una linea fanghi in cui vengono trattati i fanghi prodotti durante le fasi di sedimentazione della linea acque, principalmente per ridurne il volume e la putrescibilità.

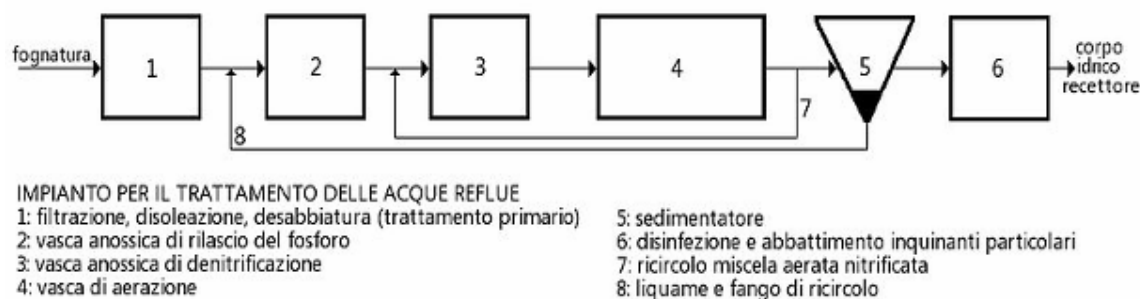


Fig. 2.1: Schema di un impianto di depurazione.[3]

In particolare i processi biologici hanno lo scopo di rimuovere le sostanze carboniose e azotate presenti nel refluo in forma disciolta o colloidale. Ciò avviene attraverso una serie di meccanismi messi in atto dai batteri (biomassa): intercettazione delle particelle colloidali, trasformazione dei composti in prodotti non pericolosi per il corpo idrico (acqua, anidride carbonica, azoto gassoso), formazione di nuova biomassa.

I batteri impiegati nei trattamenti biologici si possono classificare come:

- a) Aerobici: utilizzano ossigeno disciolto come accettore di elettroni;
- b) Anaerobici: operano in assenza di ossigeno disciolto;
- c) Anossici: utilizzano nitrati e/o nitriti come accettori di elettroni
- d) Facoltativi: gli organismi operano sia in presenza che in assenza di ossigeno;
- e) Combinati: diverse combinazioni di anossici/ aerobici/ anaerobici.

I batteri possono essere presenti in forma di fiocchi di fango mantenuti in sospensione nel refluo (fanghi attivi) oppure sotto forma di pellicola (biofilm). La maggior parte dei processi biologici sono basati sui fanghi attivi.

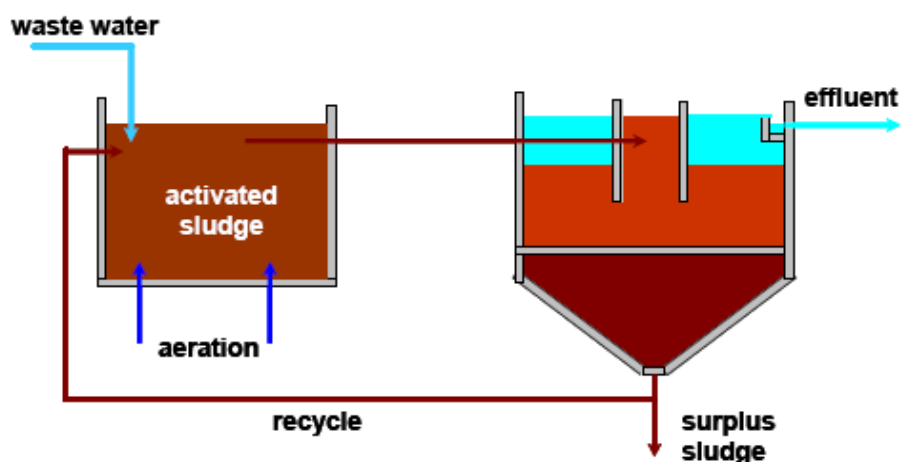
## **2.1 Processi a fanghi attivi tradizionali**

Il processo di depurazione biologico a fanghi attivi è un sistema controllato a biomassa sospesa, in cui la sostanza organica è ossidata dai fiocchi di fango che vengono separati dall'acqua trattata in un sedimentatore. Il fango addensato viene prevalentemente ricircolato alla vasca di ossidazione, in parte spurgato (fango di supero) e avviato alla linea fanghi (fig. 2.2).

La vasca di aerazione è un reattore CSTR agitato dallo stesso sistema di aerazione, che è costituito nei casi più comuni da una turbina superficiale o da un sistema di diffusori dell'aria compressa disposti sul fondo della vasca. Nella vasca di aerazione è presente la biomassa, la cui parte attiva è costituita principalmente da batteri eterotrofi aerobici, ma pure da protozoi.

La struttura del fiocco è fortemente influenzata dalla natura dei batteri che lo compongono. In questo senso si possono distinguere batteri di natura filamentosa e batteri zooglali (*Zooglea ramigera*). I primi si accrescono formando strutture filamentose che costituiscono lo scheletro su cui si accrescono i batteri zooglali.





**Fig. 2.2:** Impianto a fanghi attivi convenzionale (CAS= Conventional Activated Sludge). [4]

Un eccesso di forme filamentose dà luogo ad un fenomeno denominato *bulking*, in cui si ha la formazione di aggregati tra più fiocchi con il risultato di formare fiocchi rigonfiati difficilmente sedimentabili. Un altro inconveniente è quello del “*rising*” ovvero la risalita di fango sulla superficie del sedimentatore; questo fenomeno è dovuto all’instaurarsi di condizioni anossiche sul fondo del sedimentatore, con produzione di bollicine di gas che trascinano il fango verso la superficie.

### ***2.1.1. Parametri di processo***

I principali parametri per definire il processo a fanghi attivi tradizionale sono il fattore di carico  $F_c$ , la concentrazione del fango nella vasca di aerazione [SSV], l’età del fango e il fabbisogno di ossigeno.

Il **fattore di carico organico**  $F_c$  è il rapporto tra la quantità di cibo fornita alla massa di microrganismi nel tempo e la massa di microrganismi stessa; la misura è in  $\text{kg}_{\text{BOD}}/\text{kg}_{\text{SSVd}}$ . Quanto più basso è il fattore di carico organico, tanto più elevati sono il tempo di detenzione e/o la concentrazione di microrganismi, e quindi è maggiore il grado di ossidazione delle sostanze organiche. Indicata la massa di solidi volatili con la sigla  $M$ , il fattore di carico organico può essere indicato con la seguente espressione:

$$F_c = F^* / M = F^* / (V \cdot [SSV]) \quad (2.1)$$

Dove:

**F\*** = carico di BOD<sub>5</sub> che perviene nell'unità di tempo [kg<sub>BOD</sub>/d]

**M\*** = massa totale di sostanze volatili presenti nella vasca di aerazione [kg<sub>SSV</sub>]

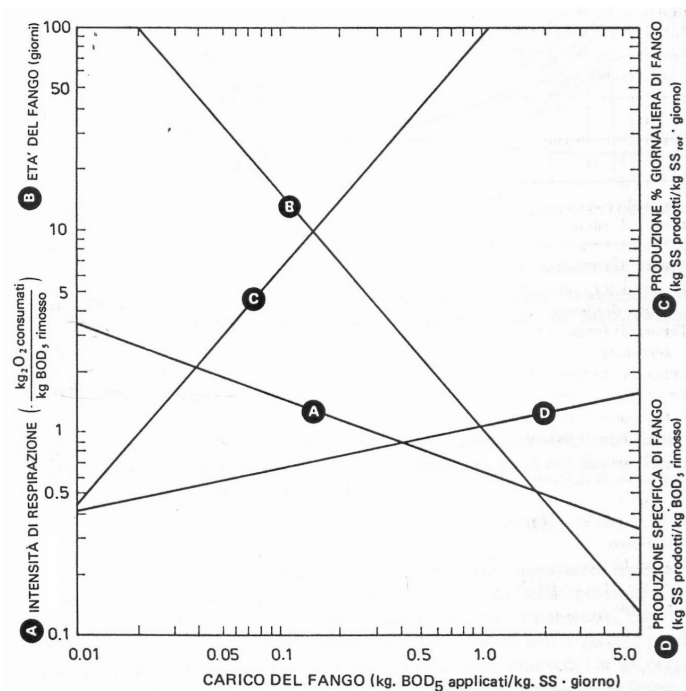
**V** = volume della vasca di ossidazione [m<sup>3</sup>]

Negli impianti ad ossidazione prolungata il valore del fattore di carico organico è inferiore a 0.10 kg<sub>BOD</sub>/kg<sub>SSV</sub>d, negli impianti a basso carico varia tra 0.15 – 0.30 kg<sub>BOD</sub>/kg<sub>SSV</sub>d, negli impianti a medio carico arriva a 0.50 kg<sub>BOD</sub>/kg<sub>SSV</sub>d, in quelli ad alto carico supera tale valore.

La **concentrazione del fango attivo** normalmente varia tra 3 – 6 kg<sub>SSV</sub>/m<sup>3</sup>; in genere i solidi sospesi volatili sono circa il 70% dei solidi sospesi totali.

Un altro parametro importante è l'**età del fango** o tempo di ritenzione della biomassa; essa è data dal rapporto tra la massa batterica presente nel sistema e la quantità di fango di supero estratta ogni giorno, la misura è in giorni. I sistemi ad aerazione prolungata vengono fatti funzionare con età del fango più alta di 20 – 25 giorni, gli altri impianti con età di 7 – 15 giorni.

In fig. 2.3 sono mostrate le correlazioni tra i principali parametri di un impianto a fanghi attivi.



**Fig. 2.3:** Correlazioni tra i parametri degli impianti a fanghi attivi [5]

I processi biologici avvengono in un mezzo liquido e l'**ossigeno** occorrente ai microrganismi deve essere disponibile allo stato disciolto e in grande quantità. L'ossigeno viene fornito in generale per mezzo di aria, sia con l'utilizzo di turbine superficiali sia (più frequentemente) con insufflazione di aria compressa; non mancano comunque impianti con uso di ossigeno puro.

La formula per calcolare il fabbisogno medio di ossigeno [kgO<sub>2</sub>/d] è:

$$OC = I + a \cdot F_a + b \cdot M + 4.6 \cdot m \cdot NH_3-N \quad (2.2)$$

dove:

I = Immediata richiesta di O<sub>2</sub> da parte di agenti riducenti quali solfuri, solfiti, ecc. (trascurabile)

a. = Coefficiente di consumo di ossigeno per ossidazione = 0.5 kg O<sub>2</sub>/kgBOD<sub>5</sub>

F<sub>a</sub> = Carico di BOD<sub>5</sub> abbattuto [kg BOD<sub>5</sub>/d]

b. = Coefficiente di assorbimento di O<sub>2</sub> per respirazione endogena = 0.1kg O<sub>2</sub>/kgSS d

M = [SSV] · V = Biomassa totale in vasca [kgSS]

m = Grado di nitrificazione

NH<sub>3</sub>-N = Carico di azoto ammoniacale che entra nel sistema [kgN/d]

4.6 = Coefficiente stechiometrico

Per trasformare questo valore in m<sup>3</sup>/h di aria occorre tenere conto non solo della quantità di ossigeno contenuta in 1 m<sup>3</sup> di aria (280 g), ma pure dell'efficienza dei dispositivi di aerazione, della maggiore difficoltà di diffusione dell'ossigeno nella torbida rispetto all'acqua pulita, della concentrazione di O<sub>2</sub> da mantenere in vasca.

Il **fango di supero** viene estratto normalmente dal fondo del sedimentatore secondario allo scopo di mantenere circa costante la quantità di biomassa presente nelle vasche biologiche; in un processo a fanghi attivi comune i valori di produzione di fango sono circa 0.5 – 0.7 kg<sub>SS</sub>/kg<sub>BOD</sub>.

Il fango di supero è inviato a trattamenti volti a ridurne il volume (ispessimento, disidratazione) e il grado di putrescibilità (stabilizzazione aerobica, digestione anaerobica).

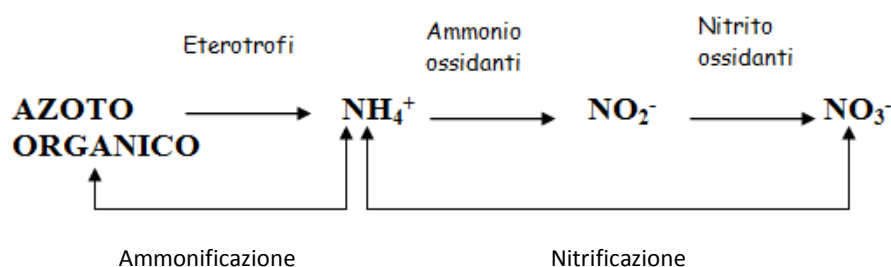
### 2.1.2. Nitrificazione

Nei reflui domestici l'azoto è presente in forma organica (proteine, amminoacidi, urea) e in forma ammoniacale, mentre sono normalmente assenti nitriti e nitrati per le condizioni riducenti del liquame stesso. L'azoto organico viene velocemente idrolizzato ad ammoniaca anche nella stessa rete fognaria.

La rimozione biologica dell'azoto avviene mediante una serie di reazioni che conducono dapprima all'ossidazione dell'ammoniaca fino a nitrato (**nitrificazione**) e in un secondo tempo alla riduzione di questo ad azoto elementare (**denitrificazione**).

La **nitrificazione** avviene prevalentemente ad opera di alcuni batteri chemolitotrofi: per essi il carbonio inorganico è la sola fonte di carbonio, e l'energia necessaria per la loro crescita e per il loro mantenimento deriva dall'ossidazione dell'ammoniaca a nitrito e del nitrito a nitrato.

La nitrificazione consiste in una prima ossidazione dell'azoto ammoniacale a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) attraverso gli intermedi idrossilammina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), protossido di azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e monossido di azoto ( $\text{NO}$ ) e in una successiva ossidazione, svolta da un altro gruppo di batteri, del nitrito a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Si tratta di un processo strettamente aerobico che avviene solo in presenza di  $\text{O}_2$  e i batteri nitrificanti ricavano da tali ossidazioni l'energia necessaria per la sintesi di composti organici fissando il carbonio inorganico. In fig.2.4 è illustrato schematicamente il processo di nitrificazione.



**Fig. 2.4:** Trasformazione dell'azoto organico e ammoniacale.

Tale processo è svolto solo da alcuni batteri specializzati: la trasformazione dell'ammoniaca a nitriti è dovuta soprattutto al genere *Nitrosomonas*, mentre la successiva ossidazione a nitrati è effettuata dal genere *Nitrobacter*.

Il procedimento attraverso cui i batteri ricevono l'energia necessaria allo svolgimento delle loro funzioni vitali è composto da 2 stadi di ossidazione dell'ammoniaca a nitrati secondo le seguenti reazioni:

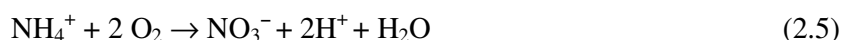
a) Nitroso-batteri (Nitrosomonas): ossidazione di ammoniaca a nitrito



b) Nitro-batteri (*Nitrobacter*): ossidazione di nitrito a nitrato



La reazione globale tra a) e b) risulta:



Da tali reazioni è possibile ricavare la quantità di ossigeno richiesta per nitrificare 1 grammo di azoto, ossia 4,57 grammi. I batteri non utilizzano tutta l'ammoniaca come fonte di energia; una piccola percentuale viene impiegata per la sintesi cellulare.

Il processo di nitrificazione è governato dalla velocità di nitrificazione ed è influenzato da numerosi fattori ambientali quali ossigeno disciolto, pH, temperatura e tempo di ritenzione e concentrazione cellulare.

La **velocità di nitrificazione** può essere descritta mediante la cinetica di Monod, attraverso la seguente espressione:

$$v_{N(T)} = v_{\max(20^\circ\text{C})} \cdot \theta^{(T-20)} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4^+] + K_{\text{NH}_4^+}} \cdot \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2] + K_{\text{O}_2}} \quad (2.6)$$

Dove:

- $(v_N)_T$  = è la velocità di nitrificazione nelle reali condizioni operative, definite dalla temperatura effettiva del liquame T (°C), dalla concentrazione di ossigeno disciolto  $[\text{O}_2]$  (mgO<sub>2</sub>/l), dalla concentrazione di azoto organico e ammoniacale presente nella vasca  $[\text{NH}_4^+]$  (mgN/l) e dal valore del pH. Il valore  $(v_N)_T$  è riferito alla sola biomassa nitrificante ed è espresso in kg<sub>N</sub>/kg<sub>SSN</sub> · d;

- $(v_{MAX,N})_{20}$  = valore massimo della velocità di nitrificazione a 20°C, in assenza di azioni limitanti ed in condizioni ottimali di pH, può valere 120-150 gNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/kg<sub>SNH</sub>;
- $\theta$  = coefficiente di correzione relativo alla temperatura, pari a 1,12;
- $K_N$ ,  $K_O$  = costanti di semisaturazione, relative rispettivamente all'azoto e all'ossigeno; in genere  $K_N$  si trascura, mentre  $K_O$  vale circa 1 mg/l.

### **Ossigeno Disciolto**

Attraverso indagini sperimentali si è stabilito che la concentrazione di ossigeno disciolto limitante il processo di nitrificazione varia tra 0,5 e 2,5 mg/l; negli impianti a fanghi attivi il valore 2 mg/l può essere adottato con sufficiente tranquillità. Durante la gestione dell'impianto, occorre controllare che la sua concentrazione nella vasca non scenda mai sotto 1 mg/l.

### **pH**

Nel corso della nitrificazione si è riscontrata sperimentalmente una diminuzione del tasso di ossidazione dell'ammonio al decrescere del pH; l'intervallo più favorevole è tra 7,2 – 8,5.

### **Temperatura**

I batteri nitrificanti prediligono temperature tra i 20 e 35°C, anche se in alcuni casi sono state riscontrate crescite di batteri nitrificanti a temperature minime di 4°C e massime di 50°C.

Il tasso di crescita batterica è sempre favorito dall'aumento della temperatura; in particolare per i Nitrosomonas è stata ricavata una relazione valida nell'intervallo tra 5 e 30°C:

$$\mu_{max} = 0,47 e^{0,098 (T-15)} \quad (2.7.)$$

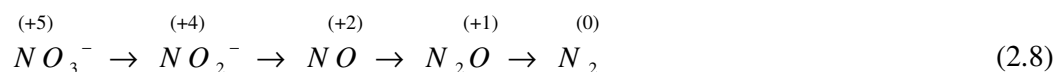
### **Tempo di ritenzione e concentrazione cellulare**

I batteri autotrofi crescono molto più lentamente rispetto agli eterotrofi e sono generalmente non più del 4 – 5% della biomassa totale; per questo motivo è necessario operare con carichi del fango non superiori a 0,20 kg<sub>BOD</sub>/kg<sub>SSvd</sub> se si vuole garantire la nitrificazione anche in inverno; in caso contrario i batteri nitrificanti sarebbero dilavati dal sistema.

### 2.1.3. Denitrificazione

La **denitrificazione** è la riduzione biologica dell'azoto nitrico ad azoto gassoso ad opera di batteri chemorganotrofi che utilizzano il nitrato anziché l'ossigeno come accettore finale di elettroni. Questo processo consiste quindi nella riduzione di nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) ad azoto molecolare gassoso  $\text{N}_2$  attraverso gli intermedi nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e protossido di azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ). I batteri denitrificanti eseguono il processo solo in assenza di  $\text{O}_2$  e usano il nitrato come accettore di elettroni, ossidando molecole organiche  $(\text{CHO})_n$  ad anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) e acqua. I prodotti gassosi che si formano ( $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ ) vengono dispersi nell'atmosfera e così la denitrificazione permette all'azoto di tornare nel ciclo.

Nel processo di denitrificazione biologica si ha l'ossidazione di molti dei composti organici presenti nelle acque reflue, con impiego dei nitrati come accettori di elettroni in luogo dell'ossigeno disciolto: in assenza di ossigeno viene indotta la produzione dell'enzima Nitratoriduttasi nella catena respiratoria. La reazione di riduzione dei nitrati comporta una serie di stadi successivi che, partendo dai nitrati, conducono ai nitriti e all'azoto gassoso.

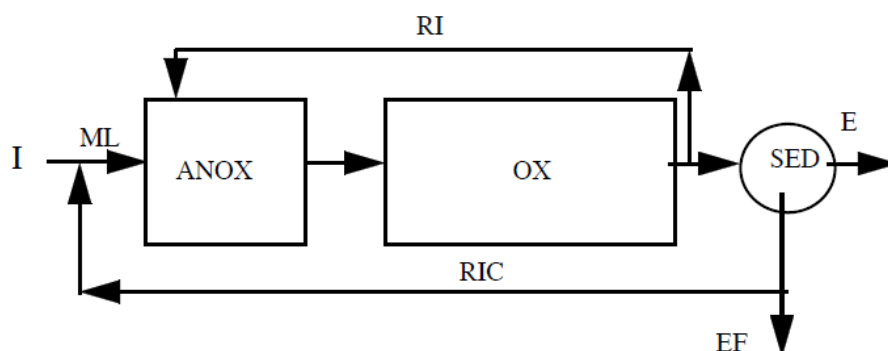


Al contrario di quanto accade per la nitrificazione biologica, numerosi sono i generi di batteri che possono dar luogo a denitrificazione; questi microrganismi, in grado di utilizzare nitrati e/o nitriti per la respirazione cellulare, sono in gran parte eterotrofi e facoltativi. Sono eterotrofi in quanto necessitano, per il loro metabolismo, di una fonte organica di carbonio e facoltativi perché possono utilizzare, come accettore di elettroni, indifferentemente l'ossigeno disciolto nel liquame o l'azoto nitrico/nitroso, in essi presente quando l'ossigeno viene a mancare. In ogni caso, la presenza contemporanea di ossigeno e nitrati vede il consumo preferenziale dell'ossigeno perché energeticamente più favorevole.

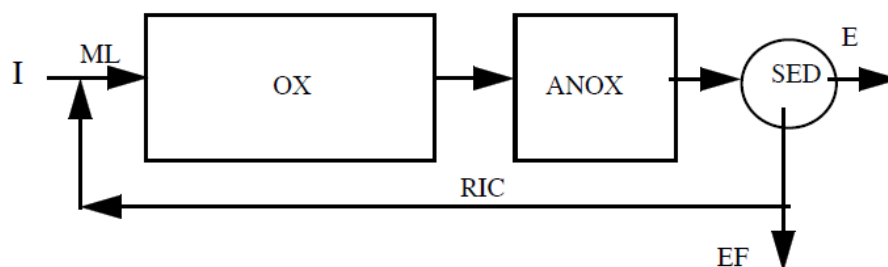
I processi biologici per la rimozione dell'azoto sono distinti in relazione alla posizione della vasca anossica rispetto a quella aerobica. In particolare, essa può essere inserita a monte, all'interno oppure a valle della vasca di nitrificazione: tali alternative vengono rispettivamente definite **predenitrificazione** (fig. 2.5), in cui il contatto iniziale del liquame con il fango attivo di ricircolo avviene nella vasca anossica, **simultanea nitrificazione-denitrificazione (SNdN)** in

cui la nitrificazione e la denitrificazione si svolgono nella medesima vasca o **post-denitrificazione** (fig. 2.6), nel quale la vasca anossica segue quella aerobica.

Legenda delle figure: I = influente; E = effluente; OX = reattore dove avviene ossidazione; ANOX = reattore dove avviene denitrificazione; SED = vasca di sedimentazione; RIC = ricircolo fango; ML = mixed liquor; RI = ricircolo interno; EF = estrazione fanghi.



**Fig. 2.5:** Predenitrificazione nel sistema a fanghi attivi..



**Fig. 2.6:** Diagramma schematico del processo di post-denitrificazione [6]

#### **2.1.4. Sedimentazione secondaria**

Nella sedimentazione secondaria i fanghi biologici vengono separati in apposite vasche di decantazione di forma circolare o rettangolare in modo da consentire lo scarico superficiale per stramazzo delle acque depurate e la raccolta dei fanghi sedimentati per gravità. Tali fanghi devono essere in parte riciclati alle fasi biologiche per ottenere le concentrazioni ottimali di processo e in parte spurgati ed inviati al trattamento nella linea fanghi.



I parametri più importanti da prendere in considerazione in questa fase sono: la velocità ascensionale, il tempo di permanenza, la portata allo stramazzo, l'altezza liquida, velocità di sedimentazione, carico superficiale dei solidi sospesi

La **velocità ascensionale**, il **tempo di permanenza**, la **portata allo stramazzo** influiscono principalmente sulla funzione di chiarificazione della vasca, cioè sulla capacità di produrre un effluente il più limpido possibile.

In fase di progettazione si assume una velocità ascensionale compresa tra 0,4 – 0,6 m/h; la superficie del sedimentatore si ricava dividendo la portata del refluo per tale velocità. Il tempo di permanenza deve essere almeno di 2 ore, e da esso si ricava il volume. La portata allo stramazzo deve essere inferiore a 240 m<sup>3</sup>/md.

Anche l'**altezza liquida** è un parametro importante poiché influisce su entrambe le funzioni di chiarificazione e di ispessimento. La vasca di sedimentazione ha solitamente un'altezza compresa tra 2 – 4 m, con prevalenza per i valori più alti per avere più tempo a disposizione per il processo.

Il **carico superficiale dei solidi sospesi** influisce prevalentemente sulla funzione di ispessimento della vasca ovvero sulla capacità di produrre fango concentrato. Esso dipende anche dalla portata di fango di ricircolo ed è espresso dalla relazione:

$$C_{ss} = \frac{(Q + Q_R) \cdot [SS]}{S} \quad (2.9)$$

dove:

$C_{ss}$  = carico superficiale dei solidi sospesi (kg<sub>ss</sub>/m<sup>2</sup>h)

$Q$  = portata di refluo (m<sup>3</sup>/h)

$Q_R$  = portata di ricircolo del fango (m<sup>3</sup>/h)

$[SS]$  = concentrazione del fango nella miscela aerata (kg<sub>ss</sub>/m<sup>3</sup>)

$S$  = superficie della vasca di sedimentazione (m<sup>2</sup>)

I carichi superficiali massimi non devono superare i 6 kg<sub>ss</sub>/m<sup>2</sup>h.

## 2.2 Processi biologici a membrana

I processi biologici definiti come *bioreattori a membrana*, **MBR** (Membrane BioReactors) sono ottenuti dall'abbinamento di un sistema di trattamento biologico a fanghi attivi con un processo di filtrazione a membrana, in sostituzione della classica decantazione per gravità. Questi impianti di nuova concezione, oltre ad essere più efficienti rispetto ai fanghi attivi classici, offrono la possibilità di riutilizzare l'acqua depurata che presenta un elevato grado di purezza chimica, fisica e batteriologica.

A differenza dei sistemi convenzionali, in cui i solidi e microrganismi sono rimossi per gravità nei sedimentatori e in parte ricircolati nei bioreattori, i sistemi MBR utilizzano unità di filtrazione a membrana per separare i solidi con “cut off” molto ridotti ( $0,4 - 0,004 \mu\text{m}$ ). (*Molecular Weight Cut Off* MWCO = Peso molecolare del trattenuto, è definito come il peso molecolare del materiale soluto trattenuto dalla membrana). E' possibile quindi fare a meno di sedimentatori secondari, in genere molto ingombranti, di unità di filtrazione e di disinfezione terziaria e di unità di ricircolo fanghi. E' inoltre possibile lavorare con concentrazioni di SST molto più elevate (fino a  $15-20 \text{ kg}_{\text{SST}}/\text{m}^3$ ) di quelle consentite con i sedimentatori ( $5-6 \text{ kg}_{\text{SST}}/\text{m}^3$ ), con conseguente riduzione degli ingombri.

Gli impianti MBR inoltre sono interamente tele controllabili e gestibili in remoto attraverso un sistema di controllo a PLC.

### 2.2.1. Terminologia

- Concentrato = quella parte di alimentazione che non passa attraverso le membrane e che si deposita nel reattore, venendone periodicamente estratta come fango di supero;
- Permeato o filtrato = l'effluente dall'unità di microfiltrazione che riesce a filtrare attraverso i pori della membrana;
- Elemento = la singola unità a membrana costituita da un numero definito di membrane (di qualunque tipo: piane, a fibra cava...)
- Modulo = unità filtrante completa formata da membrane, supporti interni delle membrane, diffusori al fondo del modulo per insufflazione dell'aria necessaria a limitare lo sporcamento, tubo di uscita del permeato, struttura esterna di supporto da poggiare al fondo o da ancorare alle pareti del reattore;
- Fouling = sporcamento delle membrane per effetto di deposizione di solidi sulla loro superficie esterna.

### 2.2.2. Configurazioni e materiali utilizzati

I sistemi MBR possono utilizzare membrane a pannelli piani direttamente sommerse nei bioreattori oppure membrane a fibre cave collocate in vasche esterne.

Nella configurazione a membrana sommersa (sMBR) la membrana è inserita direttamente nel bioreattore, i solidi sono trattenuti all'interno della vasca mentre il permeato (acqua depurata) è estratto grazie ad una pompa a vuoto che opera una depressione di 0,1-0,6 bar). In tale situazione non viene richiesta movimentazione della torbida da una vasca all'altra. Per limitare lo sporcamento della membrana a contatto con il fango attivo i moduli di filtrazione sono dotati di un sistema di insufflazione di aria a bolle grosse che crea notevole turbolenza in prossimità della superficie della membrana e così rimuove il deposito di biomassa sulla stessa. L'aria si aggiunge a quella normalmente insufflata per garantire le condizioni aerobiche del processo.

Nella configurazione a membrana esterna (side stream) la torbida è inviata tramite una pompa alla sezione di filtrazione, che è distinta dal bioreattore; il fango trattenuto (retentato) viene ricircolato al bioreattore mentre il permeato viene inviato allo scarico. Le membrane esterne operano a velocità tangenziali, pressioni trans-membrana e flussi più elevati rispetto a quelle sommerse, e l'elevata velocità tangenziale garantisce un minore sporcamento. Tuttavia gli elevati costi di pompaggio fanno preferire in generale la configurazione a membrane sommerse.

In fig. 2.8 e fig. 2.9 sono rappresentati rispettivamente gli schemi di un bioreattore a membrana sommersa e di un bioreattore a membrane esterna.

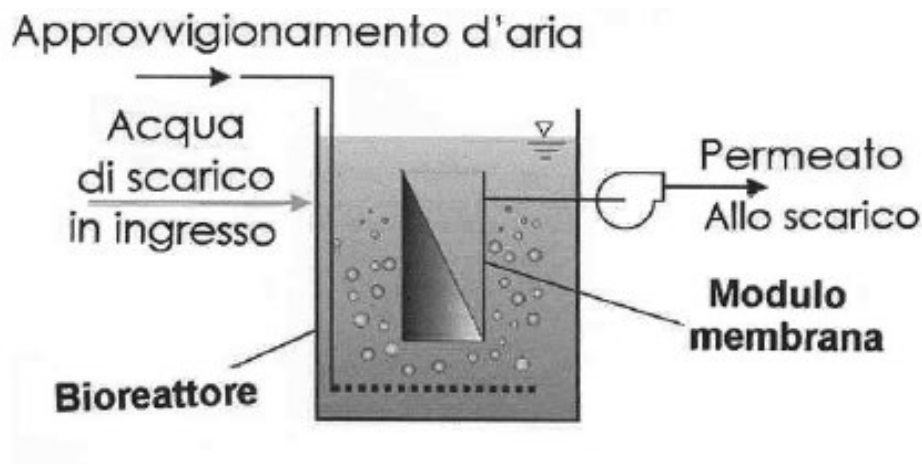
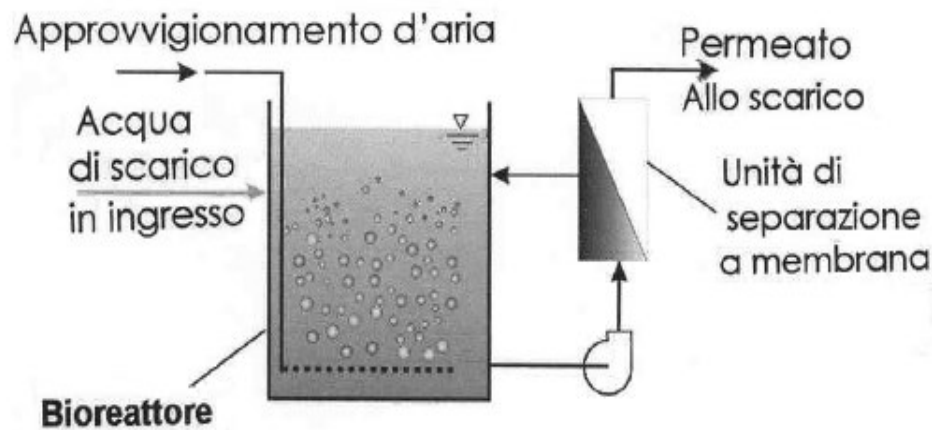


Fig. 2.8: Impianto con membrana sommersa (sMB).



**Fig. 2.9:** Impianto con membrana esterna (side-stream). [7]

Più di 130 tipi di materiali differenti sono stati utilizzati nel corso del tempo per produrre membrane, ma solo alcuni sono stati realmente commercializzati e pochi hanno ottenuto l'approvazione per l'impiego in applicazioni alimentari e farmaceutiche.

Il progresso più significativo nella tecnologia dei MBR è stato segnato, nei primi anni Ottanta, dalla commercializzazione delle membrane inorganiche, che per le loro caratteristiche di resistenza allargarono il campo di applicabilità di questa tecnologia a molti casi in cui le membrane polimeriche non erano utilizzabili (alte temperature, alte pressioni, condizioni di controflusso).

Le membrane inorganiche e ceramiche generalmente si trovano in commercio in forma tubolare, con un singolo canale oppure con complesse geometrie multicanali; in ogni modulo comunque l'alimentazione scorre all'interno, mentre il permeato fluisce attraverso il supporto e lo strato attivo e viene raccolto all'esterno. In alcuni casi è possibile trovarle anche a forma di foglio. Le principali caratteristiche di queste membrane sono le seguenti:

- inerzia agli agenti chimici e ai solventi (solo pochi agenti chimici tra cui i fluoruri possono rovinare questi materiali);
- resistenza in un ampio campo di temperature (anche fino a 350°C);
- resistenza in un esteso campo di pH 0 – 14;
- applicabilità a pressioni fino a 10 bar;
- lungo tempo di vita, anche 10 – 14 anni;

- capacità di lavorare in controflusso: la pressione può essere applicata anche dal lato permeato verso il lato di alimentazione, realizzando un'efficace pulizia senza solventi.

Gli svantaggi sono invece i seguenti:

- fragilità: possono essere danneggiate da urti, forti vibrazioni o cavitazione;
- dimensioni dei pori maggiori rispetto a quelle delle membrane polimeriche;
- notevoli consumi energetici delle pompe per garantire una velocità di 2 – 6 m/s;
- elevati costi.

A questi svantaggi si aggiunge il problema dell'intasamento della membrana (fouling) che è un fenomeno che riguarda tutti i tipi di membrana; esso è il risultato di numerosi fattori, principalmente l'intasamento fisico dei pori e la concentrazione di polarizzazione.

L'intasamento fisico della membrana è dovuto generalmente a deposito e accumulo di piccole particelle sulla superficie della membrana e/o alla cristallizzazione e precipitazione di parti di soluto sulla superficie della membrana e dentro i pori della membrana stessa; esso ha ricadute immediate e pesanti sui costi di trattamento. Per contrastare l'intasamento si operano i lavaggi della membrana con il permeato in controcorrente o con soluzioni acide o alcaline.

La concentrazione di polarizzazione deriva da un aumento della concentrazione di soluti nello strato prossimo alla superficie di membrana; in queste condizioni il fluido retrodiffonde nella massa (bulk) della soluzione, diminuendo il flusso di permeato e aumentando la resistenza dello strato limite, particolarmente quando si opera con sostanze aventi proprietà gelificanti. Questo fenomeno può essere minimizzato, ad esempio diminuendo la pressione di trasmembrana o aumentando la velocità di scorrimento del fluido e la turbolenza.

Va comunque detto che non sempre il lavaggio delle membrane consente il ripristino dei valori di flusso originale, soprattutto nel caso delle membrane polimeriche.

### ***2.2.3. Parametri di processo***

I parametri principali del processo a membrane sono:

- 1) Differenza di pressione applicata o TMP;
- 2) Flusso di permeato J;
- 3) Permeabilità;
- 4) Resistenza intrinseca della membrana
- 5) Reiezione.

La  **differenza di pressione**  (Trans Membrane Pressure) applicata tra i due lati della membrana per consentire l'estrazione del permeato, è la forza motrice del processo.

Essa viene definita come:

$$p_{TMB} = p_f - p_p \quad (2.10)$$

Dove:

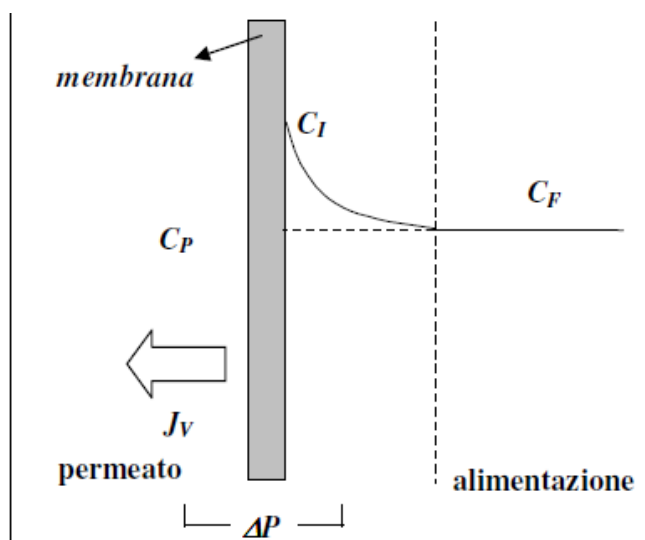
$p_f$  (mbar) = pressione della corrente di alimentazione nella sezione di ingresso

$p_p$  (mbar) = pressione del permeato.

La differenza di pressione spinge il solvente e le specie più piccole a permeare attraverso i pori (permeato), mentre le specie più grandi vengono trattenute (retentato), come schematizzato in fig. 2.6. Nei sistemi MBR con modulo a membrana sommerso la  $p_f$  è definita come:

$$p_f = \frac{(\rho g h_1) - (\rho g h_2)}{2} \quad (2.11)$$

La  $p_p$  è data dalla pressione di aspirazione applicata dalla pompa di estrazione del permeato.



**Fig.2.10:** Schematizzazione di un processo a membrana [8]

Il  **flusso di permeato**  è definito come il rapporto tra la portata  $Q$  di permeato estratta e la superficie utile filtrante  $A$  della membrana, la misura è espressa in  $l/m^2h$ :

$$J = Q / A \quad (2.12)$$

Fissato, o noto dal costruttore il flusso ottimale per quel tipo di membrana e nota la portata media di refluo da trattare, è possibile ricavare la superficie filtrante necessaria.

La **permeabilità** è definita come:

$$P = J / TMP \quad (2.13)$$

Esso è un parametro utile per caratterizzare gli effetti dello sporco sulle membrane e la capacità filtrante delle membrane stesse; la misura è espressa in l/ m<sup>2</sup> h bar

La **resistenza intrinseca** della membrana è la resistenza opposta da una membrana alla filtrazione di acqua pura. Essa, espressa in l/m, può essere definita come:

$$R = \frac{K_{pori} \cdot (1 - \epsilon_m)^2 \cdot S_m^2 \cdot \delta}{\epsilon_m^2} \quad (2.14)$$

Dove:

$K_{pori}$  = una costante adimensionale dipendente dalla geometria dei pori;

$\epsilon_m$  = la porosità della membrana;

$S_m$  = il rapporto tra area e volume della superficie porosa di membrana investita dal flusso;

$\delta$  = spessore della membrana.

La **reiezione** rappresenta il rendimento di abbattimento di un certo inquinante da parte della membrana:

$$R(\%) = \frac{c_f - c_p}{c_f} (\%) \quad (2.15)$$

dove:

$c_f$  = concentrazione del composto nella corrente di alimentazione

$c_p$  = concentrazione del permeato

Tale parametro generalmente aumenta all'aumentare della pressione fino al raggiungimento di un valore asintotico.

## **2.2.4 Vantaggi e svantaggi del sistema MBR**

### **Vantaggi del sistema MBR:**

- Ridotta sensibilità alle variazioni di carico. Grazie alla maggior quantità di biomassa il sistema MBR è meno sensibile ai sovraccarichi (tipici soprattutto delle piccole collettività civili). In ogni caso, anche nell'eventualità che nel bioreattore si formino molti filamentosi, questi vengono comunque trattenuti.
- Elevata qualità dell'effluente, pressoché privo di solidi sospesi.
- Ridotto volume dell'impianto per la maggiore concentrazione di fanghi attivi; il volume delle vasche di ossidazione è circa la metà di quello necessario per un processo tradizionale.
- Età del fango elevata e indipendente dal tempo di ritenzione idraulico.
- Gestione semplice del processo, sistema di ricircolo del fango semplificato rispetto ai fanghi attivi tradizionali; inoltre si può automatizzare completamente l'impianto.
- Riduzione dell'impatto ambientale: il rispetto dei limiti batteriologici dell'effluente può essere ottenuto senza utilizzo di disinfettanti chimici.
- Possibilità di riutilizzo dell'acqua depurata a scopo irriguo.

### **Svantaggi del sistema MBR:**

- Sporramento e intasamento (*fouling*) delle membrane, che necessitano di pulizia periodica e di accorgimenti che prolunghino la durata degli intervalli operativi.
- Il costo delle membrane è elevato e incide fortemente sui costi d'investimento.
- Il costo energetico di un impianto MBR rimane ancora più elevato rispetto ad un processo a fanghi attivi convenzionale.

Va detto tuttavia che sarebbe più corretto confrontare il costo energetico di un MBR con quello connesso ad un processo tradizionale seguito da un trattamento terziario (filtrazione su sabbia), in quanto un bioreattore a membrane realizza un processo integrato secondario. In ogni caso, le economie di scala che si riescono ad ottenere, i limiti allo scarico più severi che rendono di fatto obsoleti i processi tradizionali a sé stanti, la necessità di ampliamento di impianti esistenti con limitati spazi a disposizione, le problematiche legate allo smaltimento dei fanghi, la tendenza al riutilizzo dell'effluente, sono tutti fattori che giocano a favore dell'affermazione dei sistemi MBR.



## CAPITOLO 3

### Prove sperimentali e risultati

#### 3.1 Obiettivo del lavoro

L'oggetto di questo elaborato è lo studio del funzionamento di un impianto pilota biologico a membrane (MBR) installato nella sede di Ecomarca s.r.l. a Treviso. Questa azienda realizza da più di 20 anni impianti MBR a membrane polimeriche e negli ultimi anni ha iniziato ad utilizzare membrane ceramiche. Con le prove sperimentali saranno determinate le massime rese di rimozione ottenibili per il COD e per l'azoto ammoniacale.

#### 3.2 Membrane utilizzate nell'impianto

Le membrane utilizzate nell'impianto sono a base di allumina; la loro forma è rappresentata in fig. 3.1 e 3.2, le loro principali caratteristiche (dati forniti dal costruttore) sono riportate in tab. 3.1. Nell'impianto pilota si utilizza 1 modulo per una superficie totale di filtrazione di 4 m<sup>2</sup>.



Fig. 3.1: Membrane ceramiche



Fig.3.2: Moduli T serie 1 membrane ceramiche

**Tab 3.1.:** Dati di progetto di un singolo modulo di membrane.

Materiale del substrato della membrana	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Materiale dello strato attivo di separazione	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$
Numero di membrane	35 pcs.
Distanza tra le membrane	7 mm
Dimensione dei pori delle membrane	200 nm
Superficie di filtrazione	4 m <sup>2</sup>
Massimo flusso	450 L/m <sup>2</sup> h
Massima temperature di esercizio	10-60 °C
Massima pressione di controlavaggio	1,5 bar
Massima capacità di filtraggio	1,8 m <sup>3</sup> /h

Il materiale ceramico di queste membrane comporta vari vantaggi rispetto ai materiali polimerici di altri tipi di membrane:

- avere un'efficiente filtrazione di materiale;
- ottenere un'alta qualità di effluente libero dai solidi sospesi;
- una buona resistenza alle alte temperature;
- una buona resistenza a mezzi chimici e aggressivi;
- facilità di pulizia ad alte pressioni con il controlavaggio;
- un'elevata resistenza meccanica che garantisce un'altrettanta durabilità nel tempo e, con la dovuta manutenzione, una costante efficienza di filtrazione negli anni.

### 3.3. Sistema e-MBR15

L'impianto e-MBR in questione è composto da una vasca da 1,6 m<sup>3</sup> che funziona da reattore a fanghi attivi; all'interno della stessa vasca è installato un sistema di filtrazione a membrane ceramiche immerse per separare l'acqua trattata dalla biomassa, e questo sistema sostituisce la tradizionale sedimentazione. All'esterno del reattore è posto un quadro di comando con l'unità di controllo.

La miscela acqua-solido è filtrata attraverso la superficie delle membrane grazie ad una depressione generata da una pompa; l'acqua depurata passa attraverso i pori della membrana, mentre i solidi rimangono all'interno della vasca. La porosità delle membrane (200 nm) consente la separazione della carica batterica e pertanto il permeato non necessita di ulteriori trattamenti di disinfezione. Durante il processo di filtrazione viene generato un flusso d'aria che

mantiene sempre pulita dal fango la superficie delle membrane. Per mantenere costante l'efficacia di filtrazione delle membrane vengono effettuati controlavaggi periodici che evitano la formazione di incrostazioni all'interno dei pori. Se necessario possono essere eseguiti ulteriori lavaggi con detergenti ecologici a cadenza semestrale o annuale.

A differenza di quanto avviene negli impianti di depurazione in esercizio, questo piccolo impianto pilota prevede un ricircolo del permeato; esso viene addizionato a una soluzione concentrata contenente sostanza organica, azoto ammoniacale e oligoelementi, e quindi di nuovo inviato all'impianto pilota con una pompa. Questo accorgimento consente di evitare grandi consumi e sprechi di acqua durante la sperimentazione, ma comporta anche l'aumento della quantità di nitrati in ingresso al reattore: essi sono prodotti dalla nitrificazione dell'ammoniaca, passano nel permeato e con esso sono riciclati all'ingresso.

In Fig. 3.3 si riporta lo schema del processo di depurazione con la differenza che nell'impianto pilota in questione, viene operato anche un ricircolo del permeato in uscita, qui non raffigurato.

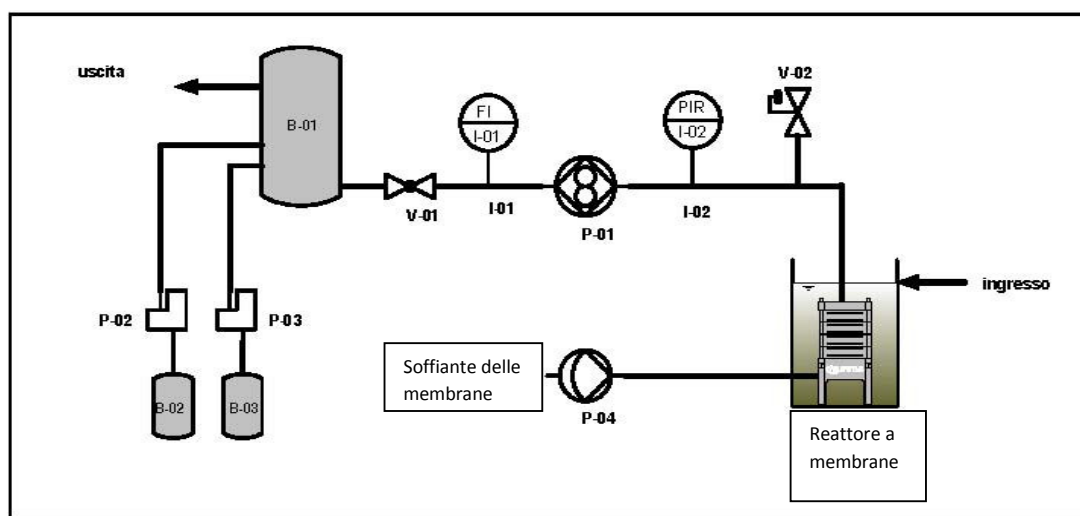


Fig. 3.4: Schema di processo

Legenda:

B-01 Serbatoio permeato

P-01 Pompa permeato

P-04 Soffiante membrane

B-02, B-03 Serbatoi reagenti (opzionale)

P-02, P-03 Pompe dosatrici (opzionali)

I-01 Flussimetro

I-02 Manometro

V-01 Valvola automatica

V-02 Valvola regolazione

### 3.3.1. Dati e caratteristiche di progetto

Dal punto di vista progettuale, l'impianto di depurazione MBR è del tipo e-MBR15, realizzato in modulo monoblocco pre-assemblato e completo di logica di controllo e-LogyM per la regolazione automatica. Esso è caratterizzato dai dati di progetto riportati in Tab 3.2; i parametri delle membrane sono riportati in Tab. 3.3.

Tab.3.2.: Dati di progetto

carico del fango:	0,05-0,07 kg BOD/kg SS d
età del fango:	> 30 d
concentrazione MLSS:	10-15 kg/m <sup>3</sup>
Utenza:	15 abitanti
Portata massima:	2,4 m <sup>3</sup> /d
Portata media:	100 L/h
Portata di punta:	140 L/h
BOD <sub>5</sub> medio:	240 mg/L
BOD <sub>5</sub> totale:	3,6 Kg/d
Azoto tot medio:	50 mg/L
Volume netto di reazione	1,6 m <sup>3</sup>
Potenza massima installata	1,5 kW
Alimentazione elettrica - tensione	220 V

La vasca di trattamento presente nell'impianto contiene le membrane le cui caratteristiche principali per modulo sono state precedentemente tabulate in Tab. 3.1., mentre quelle di progetto dell'impianto in questione sono riportate in Tab. 3.3.

Tab.3.3:Dati di progetto della vasca di trattamento.

Modulo di filtrazione	n° 1
Massima pressione di esercizio	6 bar
Flusso	25 - 40 L/ m <sup>2</sup> h
Pressione transmembrana	< 250 mbar
Massima temperatura di esercizio	55°C
Minima temperatura di esercizio	10°C
Intervallo pH	2 – 10
Permeabilità (acqua deionizzata 20 °C)	1450 L/ m <sup>2</sup> h bar
Dispositivo di aerazione	4 diffusori

Il quadro di comando dell'impianto pilota è posto in un armadio in vetroresina; esso controlla le macchine al servizio dell'impianto, ossia:

- a) n. 1 Soffiante pulizia membrane, accoppiamento diretto completa di motore elettrico; filtro a secco in aspirazione, silenziatore in aspirazione e mandata; portata  $25 \text{ m}^3/\text{h}$ , potenza motore 0,75 kW, R.p.m. 1400, livello sonoro 65 dB(A), temperatura di funzionamento 65 – 70 °C bocca aspirazione  $\frac{3}{4}$ "G.;
  - b) n. 1 Elettropompa del permeato autoadescente per aspirare il liquido filtrato che attraversa l'unità di microfiltrazione e produrre lo scarico dell'effluente, integralmente realizzata in acciaio inox AISI 316, Motore asincrono trifase protezione IP 44, 0,375 kW, R.p.m. 2800, servizio continuo, Temperatura max 90 °C, bocca aspirazione  $\frac{3}{4}$ "M;
  - c) n. 1 convertitore di frequenza per regolazione automatica della pompa di scarico;
  - d) linea di controllo della pressione di trans-membrana;
  - e) n° 1 sistema di contro-lavaggio membrane tramite serbatoio di raccolta;
  - f) Piping per distribuzione dei fluidi in pressione con vari diametri, completo di raccordi, valvole ed accessori;
  - g) n. 1 unità di controllo completa di quadro elettrico e sistema di controllo e-logyM a microprocessore (PLC) per la gestione degli apparati secondo logica di controllo Ecomarca.
- Noti la portata di alimentazione (100 L/h) e l'area di filtrazione della membrana, il flusso di permeato dell'impianto è  $25 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ . Il tempo di residenza dell'acqua è 16 h.

### 3.4 Metodiche analitiche

Per circa un mese e mezzo, due volte a settimana, sono stati prelevati campioni da 3 punti:

- 1) campione di entrata: 150 mL prelevati direttamente dalla soluzione di alimentazione che per essere analizzati necessitano una diluizione. La soluzione è costituita mediamente da 1250 g di destrina, 1250 g di glucosio, 1893 g di  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 2066 g di  $\text{NaHCO}_3$ , 333 g di  $\text{NaHPO}_3$ . La quantità delle sostanze da alimentare è stata calcolata in modo da avere un COD totale di 250 mg/L (di cui 125 mg/L dato da glucosio e 125 mg/L dato da destrina), 50 mg/L di azoto ammoniacale, 150 mg/L di ione bicarbonato e 10 mg/L di fosforo. Queste sostanze sono state mescolate accuratamente in 100 L di acqua fino a scioglimento con un mescolatore. La soluzione così ottenuta è il concentrato e viene introdotto all'interno del reattore tramite una pompa dosaggio con una portata pari a 1 L/h che va ad aggiungersi alla portata totale di alimentazione di circa 100 L/h, riportata in Tab.3.5.

- 2) campione di uscita: 150 mL prelevati da un rubinetto posto nella tubazione del permeato ;
- 3) campione dei fanghi: 150 mL prelevati dal reattore MBR.

Le analisi effettuate nel laboratorio del Dipartimento hanno riguardato tre parametri ovvero il COD e l'azoto ammoniacale per l'entrata e l'uscita, e i solidi sospesi totali (SST) per i fanghi.

#### ***3.4.1. Procedimento per analisi COD***

Il metodo seguito per l'analisi del COD si basa su test in cuvette che contengono già i reagenti dosati; lo spettrofotometro legge l'assorbanza del prodotto della reazione e ha già in memoria la retta di taratura per trasformare il valore in concentrazione. Per i campioni prelevati dall'entrata sono state utilizzate cuvette con un intervallo di concentrazioni di COD comprese tra 150-1000 mg/l, per l'uscita cuvette con intervallo di concentrazioni di COD tra 5-60 mg/L. Il principio dell'analisi è l'ossidazione della sostanza organica con bicromato di potassio a caldo (2 ore a 148°C) in ambiente di acido solforico e solfato di argento come catalizzatore; i cloruri vengono mascherati col solfato di mercurio. La colorazione gialla del  $\text{Cr}^{6+}$  residuo viene letta spettrofotometricamente.

#### ***3.4.2. Procedimento per analisi Azoto Ammoniacale***

Anche per l'analisi della concentrazione di azoto ammoniacale sono state utilizzate cuvette con i reagenti predosati e successiva lettura spettrofotometrica dell'assorbanza dei prodotti della reazione. Per i campioni in entrata sono state utilizzate cuvette adatte a concentrazioni di azoto comprese tra 2,5 – 60 mg/L, per l'uscita invece cuvette adatte a concentrazioni comprese tra 0,02 – 2,5 mg/L. Il principio di funzionamento è la reazione degli ioni ammonio a un pH 12,6 con ipoclorito e fenolo in presenza di nitroprussiato sodico quale catalizzatore; si forma il blu indofenolo, la cui assorbanza viene letta allo spettrofotometro.

#### ***3.4.3. Procedimento per l'analisi dei SST***

Il metodo seguito è quello APAT-IRSA CNR 2090. La concentrazione di SST è misurata come differenza di peso secco a 105°C tra una membrana con pori di diametro medio 0,45  $\mu\text{m}$  preventivamente essiccata prima e dopo la filtrazione di un volume noto di fango; dal residuo secco del campione di fango viene calcolata la concentrazione in  $\text{g}_{\text{SST}}/\text{l}$ .

### 3.5 Prove sperimentali

Nei mesi di ottobre e novembre sono stati raccolti dati relativi alla concentrazione di COD, di Azoto Ammoniacale in entrata e in uscita e di concentrazione di solidi sospesi totali. Questi sono riportati nella Tab. 3.4:

**Tab 3.4.:** Prove sperimentali

DATA		ANALISI COD (mg/L)	ANALISI AZOTO AMMONIACALE (mg/L)	SST (g/L)
<b>5 ottobre 2011</b>	Entrata	257	55,8	3,802
	Uscita	45,3	3,44	
<b>7 ottobre 2011</b>	Entrata	250	58,3	4,358
	Uscita	59,9	1,89	
<b>11 ottobre 2011</b>	Entrata	311	63,0	6,128
	Uscita	70,7	2,23	
<b>17 ottobre 2011</b>	Entrata	221	53,1	4,106
	Uscita	45	0,092	
<b>19 ottobre 2011</b>	Entrata	248	63,0	2,514
	Uscita	52	0,067	
<b>25 ottobre 2011</b>	Entrata	252	60,3	7,61
	Uscita	54	0,037	
<b>2 novembre 2011</b>	Entrata	230	37,6	9,264
	Uscita	62	0,018	
<b>13 novembre 2011</b>	Entrata	256	59,4	6,396
	Uscita	63,8	0,663	
<b>14 novembre 2011</b>	Entrata	200	42,6	3,853
	Uscita	62,7	0,709	
<b>MEDIA</b>	Entrata	243	54,9	5,3
	Uscita	57,3	1,01	

I dati di funzionamento dell'impianto relativi a portata e pressione sono riportati in Tab. 3.5; nel normale esercizio la membrana ha funzionato con cicli di 9 minuti in aspirazione e 40 secondi in controlavaggio. Gli andamenti dei parametri sono riportati in fig. 3.5, 3.6 e 3.7.

**Tab.3.5:** Condizioni operative

DATA	PORTATA MEDIA GIORNALIERA (L/h)	PRESSIONE MEDIA GIORNALIERA (mbar)
5 ottobre 2011	107	-140
7 ottobre 2011	105	-150
11 ottobre 2011	110	-150
17 ottobre 2011	120	-160
19 ottobre 2011	110	-140
25 ottobre 2011	100	-155
2 novembre 2011	105	-160
13 novembre 2011	110	-140
14 novembre 2011	100	-140
<b>MEDIA</b>	107	-148

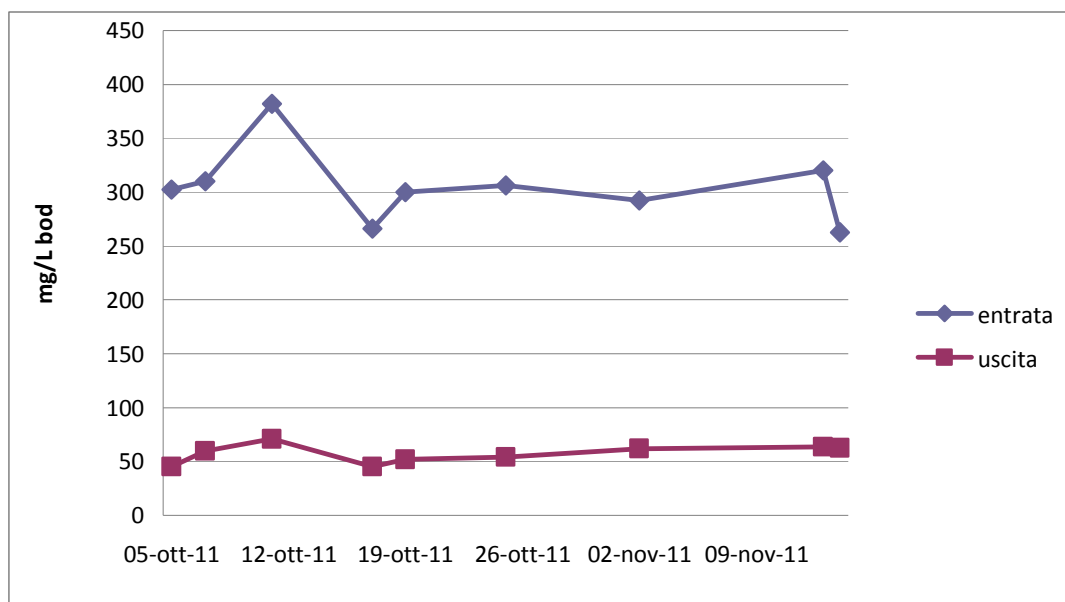


Fig. 3.5: Concentrazioni di COD



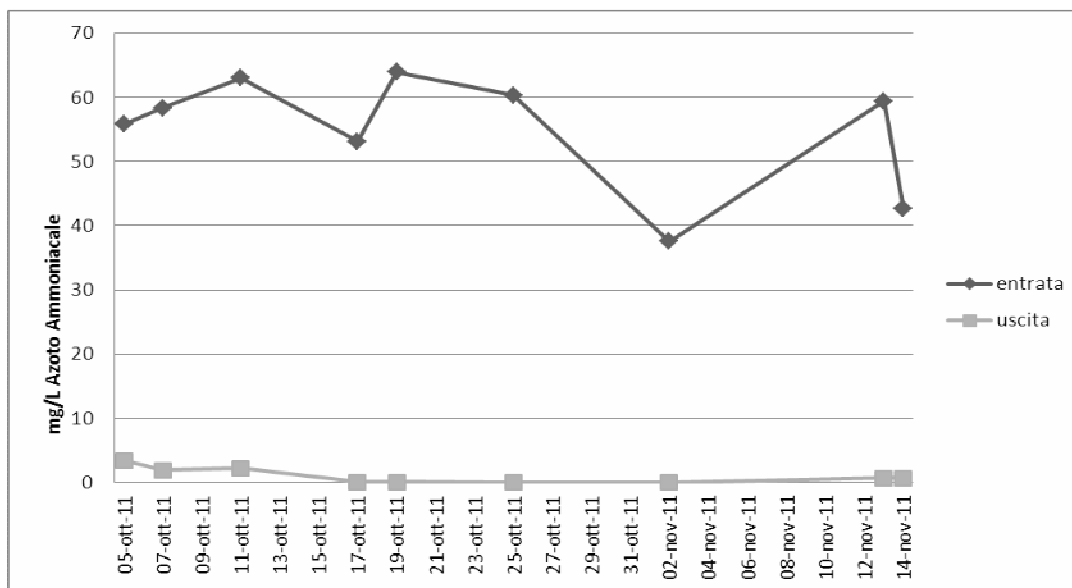


Fig.3.6: Concentrazioni di azoto ammoniacale

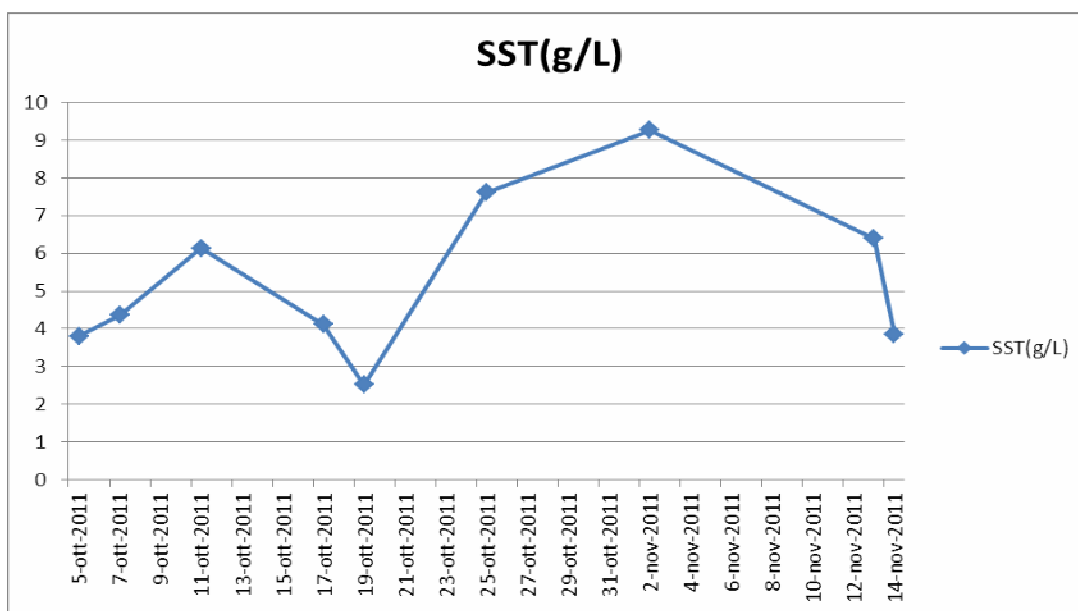


Fig.3.8: Concentrazione media di SST

Dalle figure Fig. 3.5 e 3.6 si nota che, nonostante le concentrazioni in entrata di entrambi i parametri abbiano molte oscillazioni, quelle in uscita hanno variazioni minime. Questo andamento è dimostrazione di una buona stabilità di funzionamento dell'impianto.

Per controllo sono stati eseguiti tre campionamenti degli SST nel permeato; i valori sono risultati minori di 10 mg/L, ciò dimostra una buona capacità di filtraggio delle membrane.

### 3.5.1. Rese di rimozione

Prima di poter calcolare il carico rimosso, sia per COD che per Azoto Ammoniacale, è necessario calcolare il carico in entrata e in uscita relativi a questi due parametri. Essendo noti la concentrazione in mg/L e la portata di alimentazione di soluzione in L/h (100 L/h) è possibile, moltiplicando queste due grandezze, ottenere il carico in g/d. Successivamente è possibile calcolare il carico rimosso come differenza tra quello in ingresso e quello in uscita, e la resa di abbattimento espressa dal rapporto percentuale tra carico rimosso e carico entrante.

Nelle Tab.3.5. e Tab.3.6. sono riportati rispettivamente i carichi in entrata e uscita espressi in g/d, il carico rimosso (sempre in g/d) e la resa d'abbattimento in percentuale rispettivamente del COD e dell'Azoto Ammoniacale.

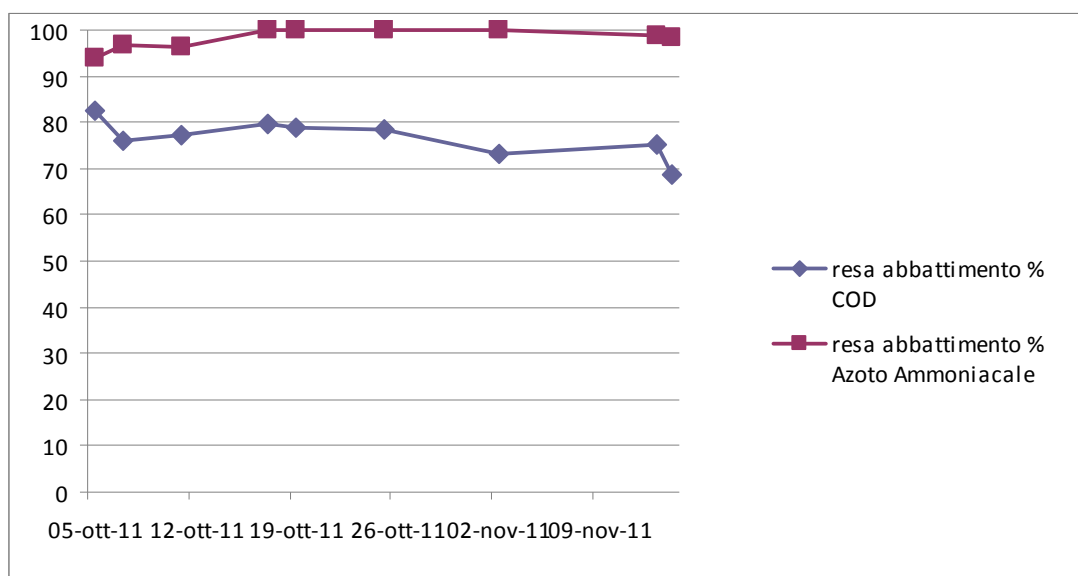
**Tab. 3.5:** Carico in entrata, in uscita, rimosso e resa di abbattimento per COD

DATA	Carico in entrata (g/d)	Carico in uscita (g/d)	Carico rimosso (g/d)	Resa abbattimento (%)
5 ottobre 2011	617	109	500	82,37
7 ottobre 2011	600	144	456	76,04
11 ottobre 2011	746	170	577	77,27
17 ottobre 2011	530	108	422	79,64
19 ottobre 2011	595	125	470	79,03
25 ottobre 2011	605	130	475	78,57
2 novembre 2011	552	149	403	73,04
13 novembre 2011	614	153	461	75,08
14 novembre 2011	480	151	329	68,75
MEDIA	593	137	456	76,6

**Tab. 3.6:** Carico in entrata, in uscita, rimosso e resa di abbattimento per Azoto Ammoniacale

DATA	Carico in entrata (g/d)	Carico in uscita (g/d)	Carico rimosso (g/d)	Resa abbattimento (%)
5 ottobre 2011	134	8,3	126	93,84
7 ottobre 2011	140	4,5	135	96,76
11 ottobre 2011	151	5,3	146	96,46
17 ottobre 2011	127	0,2	127	99,83
19 ottobre 2011	153	0,2	153	99,90
25 ottobre 2011	145	0,08	145	99,94
2 novembre 2011	90	0,04	90	99,95
13 novembre 2011	143	1,6	141	98,88
14 novembre 2011	102	1,7	101	98,34
MEDIA	132	2,4	129	98,21

Si rappresenta in Fig. 3.9 la resa di abbattimento di COD e Azoto Ammoniacale.



**Fig. 3.9:** Rese di abbattimento % degli inquinanti.

Come si vede dal grafico le rese di abbattimento sia della sostanza organica che dell’Azoto ammoniacale sono molto elevate; la nitrificazione è pressoché completa (resa media 98,2%), quella del COD si mantiene sempre elevata pur non raggiungendo valori superiori al 90 % in quanto l’alimentazione comprende sia un composto velocemente biodegradabile (glucosio) sia uno a degradabilità più lenta (destrina).

### 3.6. Conclusioni

Lo studio dell'impianto pilota ha dimostrato che esso è in grado di trattare i carichi inquinanti in ingresso: i valori in uscita di COD e Azoto Ammoniacale e quelli dei solidi sospesi totali rientrano nei limiti del D.Lgs. 152/2006 di Tabella 1.4. come rappresentato in Tab.3.7.

**Tab 3.7:** confronto tra limiti di uscita imposti dalla legge e quelli misurati

USCITA	unità di misura	valore limite di concentrazione secondo il D.lgs. 152/2006	Valore medio della concentrazione misurato
COD	mg O <sub>2</sub> /L	100	57,3
Azoto ammoniacale	mg NH <sub>4</sub> /L	5	1,01

Quindi dal punto di vista dei limiti agli scarichi l'impianto ha un buon funzionamento.

Per quanto riguarda il carico rimosso e la resa, i valori medi di COD e Azoto Ammoniacale sono riportati in Tab. 3.8.

**Tab.3.8:** carichi medi in entrata, in uscita, rimossi e resa di abbattimento relativi a COD e Azoto Ammoniacale

	Carico in entrata (g/d)	Carico in uscita (g/d)	Carico rimosso (g/d)	Resa abbattimento (%)
COD	584	137	446	75,9%
Azoto ammoniacale	132	2,4	129	98,2%

Per entrambi i parametri l'abbattimento è stato molto elevato; la biomassa attiva ben adattata ha ossidato efficacemente la sostanza organica e nitrificato l'ammoniaca, e la presenza delle membrane ha evitato possibili fughe di fango, che invece possono verificarsi in un impianto tradizionale con il sedimentatore in caso di perturbazioni al processo.

La portata media in ingresso dell'impianto è 107 L/h ovvero 2,6 m<sup>3</sup>/d con flusso di permeato dell'impianto di 25 l/m<sup>2</sup>·h e tempo di residenza dell'acqua 16 h.

I risultati di questo studio pilota saranno il punto di partenza per prove successive con impianti su scala maggiore alimentati con refluo fognario reale, con variazioni di parametri operativi quali la portata di alimentazione e la concentrazione di fango, e l'aggiunta della denitrificazione.

## **Bibliografia**

- [1] “Norme in materia ambientale” – Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006
- [2] “Piano di tutela delle acque” – Deliberazione del Consiglio Regionale della Regione Veneto n.3856 del 15 dicembre 2009.
- [3] [http://it.wikipedia.org/wiki/Trattamento\\_delle\\_acque\\_reflue](http://it.wikipedia.org/wiki/Trattamento_delle_acque_reflue)
- [4] [elearning.ing.unibo.it/pubblico/echo\\_materiale.php?action=d&id](http://elearning.ing.unibo.it/pubblico/echo_materiale.php?action=d&id).
- [5] [http://www.laica.net/lezioni/lezione\\_26\\_04\\_2004\\_stud\\_seconda.pdf](http://www.laica.net/lezioni/lezione_26_04_2004_stud_seconda.pdf)
- [6] [www2.unipr.it/~madpao35/Fanghi%20attivi.pdf](http://www2.unipr.it/~madpao35/Fanghi%20attivi.pdf)
- [7] [elearning.ing.unibo.it/pubblico/echo\\_materiale.php?action=d&id](http://elearning.ing.unibo.it/pubblico/echo_materiale.php?action=d&id).
- [8] [http://amsdottorato.cib.unibo.it/903/1/Tesi\\_Mazzoni\\_Carolina.pdf](http://amsdottorato.cib.unibo.it/903/1/Tesi_Mazzoni_Carolina.pdf)

## **Bibliografia**

- [1] “Norme in materia ambientale” – Decreto Legislativo n.152 del 3 aprile 2006
- [2] “Piano di tutela delle acque” – Deliberazione del Consiglio Regionale della Regione Veneto n.3856 del 15 dicembre 2009.
- [3] [http://it.wikipedia.org/wiki/Trattamento\\_delle\\_acque\\_reflue](http://it.wikipedia.org/wiki/Trattamento_delle_acque_reflue)
- [4] [elearning.ing.unibo.it/pubblico/echo\\_materiale.php?action=d&id](http://elearning.ing.unibo.it/pubblico/echo_materiale.php?action=d&id).
- [5] [http://www.laica.net/lezioni/lezione\\_26\\_04\\_2004\\_stud\\_seconda.pdf](http://www.laica.net/lezioni/lezione_26_04_2004_stud_seconda.pdf)
- [6] [www2.unipr.it/~madpao35/Fanghi%20attivi.pdf](http://www2.unipr.it/~madpao35/Fanghi%20attivi.pdf)
- [7] [elearning.ing.unibo.it/pubblico/echo\\_materiale.php?action=d&id](http://elearning.ing.unibo.it/pubblico/echo_materiale.php?action=d&id).
- [8] [http://amsdottorato.cib.unibo.it/903/1/Tesi\\_Mazzoni\\_Carolina.pdf](http://amsdottorato.cib.unibo.it/903/1/Tesi_Mazzoni_Carolina.pdf)